



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# ⑯ Patentschrift

⑯ DE 44 16 576 C 1

⑯ Int. Cl. 6:

**C 01 B 31/14**

C 02 F 1/28

B 01 J 20/20

B 01 D 53/02

DE 44 16 576 C 1

- ⑯ Aktenzeichen: P 44 16 576.5-41
- ⑯ Anmeldetag: 11. 5. 94
- ⑯ Offenlegungstag: —
- ⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 9. 11. 95

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

Bräutigam, Jörg, 65779 Kelkheim, DE

⑯ Erfinder:

Antrag auf Nichtnennung

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	39 29 684 A1
US	40 51 098
EP	3 29 251 A2
WO	92 00 244 A1

⑯ Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle

- ⑯ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle, die erhältlich ist durch Formen zu Kugeln mit Durchmessern von 0,3 bis 10,0 mm, eines Gemisches von
- a) 10-95 Gew.-% eines oder mehrerer kohlenstoffhaltiger, nachwachsender Rohstoffe, bezogen auf das Gewicht des gesamten Rohstoffgemisches ohne Berücksichtigung der Tränkung, in der Form von Partikeln mit einer Größe von 10 bis 500 µm, getränkt in einer 2-4 Gew.-% wasserlösliches Li-Salz enthaltenden wässrigen Lösung, wobei 60-90 Gew.-% dieser Lösung bezogen auf das Trockengewicht des Rohstoffes aufgenommen sind, und/oder
  - b) 10-95 Gew.-% Steinkohle (Fettkohle), bezogen auf das Gewicht des gesamten Rohstoffgemisches, mit einer Partikelgröße von 10 bis 80 µm und gegebenenfalls
  - c) 3-15 Gew.-% Cellulose, bezogen auf das Gewicht des gesamten Rohstoffgemisches ohne Berücksichtigung der Tränkung mit einer Partikelgröße von 20 bis 300 µm, in gleicher Weise wie unter a) getränkt, wobei 300 bis 450 Gew.-% der Li-Salz enthaltenden Lösung bezogen auf das Trockengewicht der Cellulose aufgenommen sind, und mit
  - d) 5-30 Gew.-% eines oder mehrerer selbsthärtender Kunstharzbindemittel.
- Trocknung und Härtung der geformten Kugeln in der Wärme, worauf im wesentlichen unter sauerstoffarmen Bedingungen eine Carbonisierung der Kugeln bei 300-650°C und anschließend eine Aktivierung bei 500-950°C folgt.

DE 44 16 576 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle. Die Aktivkohle ist insbesondere geeignet zur Entfernung von Schadstoffen aus wässrigen und nicht wässrigen Flüssigkeiten sowie aus Gasen beziehungsweise zur Reinigung von Flüssigkeiten und Gasen.

Die bisher üblichen Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Kohlematerialien oder kugelförmiger Aktivkohle bestanden darin, ein Gemisch aus pulverförmiger Kohle und einem Bindemittel, zum Beispiel einem Viskositätssteuermittel in Erdölpech oder Kohleteerpech, herzustellen und nach der Schmelzverformung des Gemisches in kugelförmige Formkörper das Viskositätssteuermittel aus dem verformten Material durch Extraktion mit einem Lösungsmittel zu entfernen, worauf die kugelförmigen Pechformkörper unschmelzbar gemacht, gebrannt und/oder aktiviert wurden (vgl. japanische Patentveröffentlichung 18 879/75). Insbesondere nach dem letztgenannten Verfahren wird ein kugelförmiges Kohlematerial mit geringer scheinbarer Dichte erhalten, das schwierig in feinteiliges Pulver pulverisierbar und als Kohlematerial auf den verschiedensten technischen Gebieten anwendbar ist. Insbesondere die nach dem letztgenannten Verfahren gewonnene kugelförmige Aktivkohle erweist sich zur Behandlung von Abwässern und Abgasen als besonders wirksam.

Nach dem letztgenannten Verfahren ist allerdings kein kugelförmiges Aktivkohlematerial mit ausgezeichneter Druckfestigkeit und Abriebfestigkeit herstellbar.

Außerdem ist die Produktionseffizienz des letztgenannten Verfahrens hochgradig vermindert aufgrund der langen Behandlungszeit, die zur Unschmelzbarmachung erforderlich ist bei Verwendung eines Pechs mit niedrigem Erweichungspunkt, und es ist extrem schwierig, ein kugelförmiges Kohlematerial oder kugelförmige Aktivkohle mit hoher mechanischer Festigkeit aus qualitativ minderwertigem Pech nach dem letztgenannten Verfahren herzustellen. Da ferner ein aufgeschmolzenes Gemisch aus Kohleteilchen, Pech und Viskositätssteuermittel, durch Scherkräfte in einem wässrigen Medium in kugelförmige Partikel verformt wird, ist deren durch die Partikeldurchmesser wiedergegebene Teilchengrößenverteilung sehr breit. Wird daher ein kugelförmiges Produkt mit gleichförmiger Teilchengröße gebraucht, so erweist sich ein zusätzliches Siebsichten als erforderlich.

Bei der Behandlung von Abwasser in einem aus derartigen kugelförmiger Aktivkohle bestehenden Festbett-, beziehungsweise Wanderbett- oder Fluidisierbett-System erfolgt zum Beispiel im unteren Abschnitt eines derartigen Fluidisierbettes oftmals ein Zerbrechen und Zerdrücken der kugelförmigen Aktivkohlepartikel, was ein Verstopfen des Bettes oder dessen Wegspülung zur Folge hat aufgrund der auf diese Weise gebildeten pulverförmigen Aktivkohle, wenn die Druckfestigkeit und Abriebfestigkeit der eingesetzten kugelförmigen Aktivkohle nicht ausreichend hoch ist. Andererseits ist natürlich mit Hilfe einer kugelförmigen Aktivkohle mit hoher Druck- und Abriebfestigkeit eine extrem wirksame Behandlung von Trinkwasser und Abwässern, von Gasreinigung im Wirbelschichtsystem und dergleichen möglich. Nicht unberücksichtigt bleiben kann auch, daß die Anwendungsgebiete für kugelförmige Aktivkohle mit hoher mechanischer Festigkeit sehr breit sind, so daß ein starkes Bedürfnis nach derartigem Aktivkohlematerial besteht.

Aus DE 37 12 486 A1 ist ebenfalls die Herstellung einer geformten Aktivkohle bekannt. In dem Fall wird bereits von (pulverisierter) Aktivkohle ausgegangen und es wird ein anorganisches Bindemittel (Granuliermittel) zur Herstellung von extrudierten Aktivkohlen verwendet.

In der US 40 51 098 wird die Verwendung von Phenol-Formaldehyd-Harzen bei der Herstellung von geformten Aktivkohlen beschrieben. Es handelt sich dabei nicht um die Herstellung von kugelförmigen Aktivkohlen und auch nicht um ein Rohstoffgemisch mit dem Hauptziel, die Adsorptionsleistung über die Zusammensetzung der Rohstoffe zu steuern.

Die DE-OS 23 22 706 (21.11.74) behandelt die Herstellung von bruch- und abriebfesten Aktivkohlen. Sie betrifft hier die Herstellung von Formlingen, unter denen im allgemeinen zylindrische Körnchen verstanden werden. Der Anmelder erwähnt, daß sie in geeigneten Apparaturen wie Strangpressen, Schneckenpressen, Brikettiermaschinen zu Formlingen verarbeitet werden. Bei der Bestimmung der Festigkeitswerte geht der Anmelder ebenfalls von zylindrischen Formkörpern aus, ebenso wie in allen Beispielen. Im Gegensatz dazu handelt es sich in den Ansprüchen der vorliegenden Erfindung um kugelförmige Aktivkohle. Darüberhinaus basieren die Patentansprüche auf Rohstoffgemische mit den Hauptziel, die Adsorptionsleistung über die Zusammensetzung der Rohstoffe zu steuern.

Die DE 39 29 684 A1 vom 29.03.90 umfaßt die Herstellung von Aktivkohle aus Mischungen von Anthrazitkohle und Gasflammkohle und/oder Fettkohle mit wahlweise Zumischung von Cellulose. Die Cellulose-Zumischung erfolgt zumeist in der Form von Holzmehlen oder anderen cellulosehaltigen Einsatzstoffen.

Die Cellulose in den Ansprüchen der vorliegenden Erfindung ist jedoch reine Cellulose mit einem Mindestanteil von 99% reiner Cellulose. Darüberhinaus wird als Binder in allen Rohstoffgemischen Stärke, insbesondere Wachsmaisstärke verwendet, während in den Ansprüchen der vorliegenden Erfindung selbsthärtende Kunstharzbindemittel verwendet werden.

Nach der DE-OS 20 21 056 vom 11. Februar 1971 wird ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Kohlenstoff-Materialien beschrieben. Diese haben spezifische Oberflächen bis zu 300 qm/g. Die in den Ansprüchen der vorliegenden Erfindung beschriebenen kugelförmigen Kohlenstoff-Materialien sind Aktivkohlen mit einer inneren Porenoberfläche von mindestens 500 qm/g nach der BET-Methode.

Die in dieser Offenlegungsschrift beschriebenen Materialien werden nicht als Adsorptionsprodukte oder Aktivkohlen eingesetzt.

Es wird zwar Cellulose nach der Offenlegungsschrift eingesetzt, jedoch als Bindemittel und nicht als Rohstoff wie in den Ansprüchen der vorliegenden Erfindung. Hingegen werden in den Ansprüchen der vorliegenden Erfindung selbsthärtende Kunstharzbindemittel eingesetzt, die in der Offenlegungsschrift nicht verwendet werden. Nach den Ansprüchen der vorliegenden Erfindung wird keine Zerkleinerungsstufe benötigt und kein

warmes Wasser, wie in der Offenlegungsschrift.

Im Europäischen Patent Nr. 03 29 251 B1 wird die Herstellung von Aktivkohle aus Cellulose enthaltenden Rohstoffen wie Pfirsichsteinen, Olivensteinen und Mandelsteinen beschrieben unter Verwendung von Zinkchlorid. Es handelt sich dabei um Rohstoffe, die vor der Carbonisierung und Aktivierung zerkleinert werden auf etwa 1 bis 3 mm, die getränkt werden mit Zinkchlorid-Lösungen und dann carbonisiert werden. Anschließend wird das Zinkchlorid entfernt und es wird aktiviert.

Dahingegen unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren durch mehrere Rohstoffe die vermahlen werden bis zu einer Partikelgröße von max. 500 µm, besonders unter 150 µm. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird ein besonderes Bindemittel eingesetzt. Weiter unterscheidet sich das erfindungsgemäße Verfahren von diesem Patent durch Herstellung kugelförmiger Aktivkohle.

In der WO 92/00 244 wird ebenfalls die Herstellung von Aktivkohle aus Cellulose beschrieben unter Verwendung von Li Ionen, gegebenenfalls im Zusammenhang mit Al- und/oder Zn- und/oder Al- und/oder NH4- und/oder Ca Ionen. Der Cellulose haltende Rohstoff ist schwerpunktmaßig Viskosefaser und Viskosetextil.

Nach der Imprägnierung des Rohstoffes mit der Li-Lösung, gegebenenfalls Lösungen welche die vorgenannten Ionen enthalten, wird der Wassergehalt des Rohstoff-Lösungsgemisches durch Pressen herabgesetzt, wird getrocknet, anschließend mechanisch weichgemacht und schließlich carbonisiert und aktiviert.

Das erfindungsgemäße Verfahren dahingegen verwendet Bindemittel und gleichzeitig unterschiedliche Rohstoffe mit dem Hauptziel, über die Rohstoffmischung die Porenstruktur und Adsorptionsleistung zu steuern. Im Gegensatz zum vorgenannten Patent wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein kugelförmiges Produkt hergestellt.

Nach einem anderen Verfahren, DE 30 41 116 A1, wird eine kugelförmige Aktivkohle hergestellt, die eine viel höhere Druck- und Abriebfestigkeit hat als die kugelförmigen Aktivkohlen nach früheren Verfahren.

Diese eignet sich viel mehr für den adsorptiven Einsatz bei praktischen Anwendungen in Festbettsystemen und mehr noch in Wanderbett- und Wirbelschichtsystemen zur Flüssigkeits-(Wasser) und Gas/Luft-Reinigung, insbesondere für Flüssigkeiten, die in den Produktionssystemen der pharmazeutischen-, chemischen- und Nahrungsmittel-Industrien zwischen Rohstoffphase (Anfang) und Endproduktphase entstehen und adsorptiv aufgebessert werden müssen.

Dieses Aktivkohle-Herstellungsverfahren ist jedoch kompliziert durch eine große Anzahl unterschiedlicher Verfahrensstufen. Es fordert auch ziemlich genaue Einstellungen von Viskositätssteuermitteln und oxidativen Gasen beziehungsweise wässrigen Lösungen von Oxidationsmitteln. Die Folge ist ein kostspieliges Produkt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, kugelförmige Aktivkohle bereitzustellen, die ein gutes, leicht steuerbares Adsorptionsvermögen hat, mechanisch beständig ist und einfach, unter Vermeidung einer Vielzahl von Verfahrensstufen hergestellt werden kann. Insbesondere soll eine Vielzahl von Verfahrensstufen vermieden werden, wie Erhitzen eines Gemisches aus Rohstoffen und Viskositätssteuermitteln, Extrudieren, Kühlen der extrudierten Stränge, Zerkleinern der Stränge, Einbringen der Stränge in Heißwasser, Extrahieren des Viskositätssteuermittels, Oxidation zur "Unschmelzbarmachung" der Partikel, Auswaschung des überschüssigen Oxidationsmittels mit Wasser.

Auch soll durch die Erfindung die Feineinstellung der Viskosität mit einem Viskositätssteuermittel sowie die schwierige Oxidation zur "Unschmelzbarmachung" der Kügelchen vermieden werden.

Ebenfalls liegt der Erfindung das Problem der Vermeidung der Extraktion von Viskositätssteuermitteln, sowie die nicht zufriedenstellende Druckfestigkeit und Abriebfestigkeit der Kügelchen nach anderen patentierten Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Aktivkohle zugrunde. Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe beziehungsweise diese Problemstellungen gelöst werden können durch eine kugelförmige Aktivkohle, die nach dem in den Patentansprüchen beschriebenen Verfahren erhältlich ist. Gegenstand der Erfindung sind daher das in den Patentansprüchen beschriebene Verfahren zur Herstellung von kugelförmiger Aktivkohle und die Verwendung der Verfahrensprodukte.

Im folgenden werden Beispiele für bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäß hergestellten Aktivkohlen angegeben:

- Kugelförmige Aktivkohle, worin die Rohstoffmischung aus 3—8% Cellulose, 10—30% Olivensteinen, 60—80% Fettkohle und aus 6—25% des Bindemittels besteht.
- Kugelförmige Aktivkohle, worin die Rohstoffmischung aus 60—80% Olivensteinen, 3—8% Cellulose, 10—35% Fettkohle und 6—25% des Bindemittels besteht.
- Kugelförmige Aktivkohle, worin die Rohstoffmischung aus 10—30% Olivensteinen, sowie aus 60—80% Fettkohle und aus 6—25% des selbsthärtenden Bindemittels besteht.
- Kugelförmige Aktivkohle, worin die Rohstoffmischung aus 40—80% Olivensteinen, 10—40% Fettkohle und 6—25% des Bindemittels besteht.
- Kugelförmige Aktivkohle, worin die Rohstoffmischung aus 60—80% Fettkohle, 3—8% Cellulose und 6—25% des Bindemittels besteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht von einem Rohstoffgemisch aus. Als Rohstoffkomponente a) sind kohlenstoffhaltige, nachwachsende Rohstoffe geeignet, die leicht verfügbar sind. Beispiele hierfür sind Maiskolbenschrot, Mandelsteine, Nußschalen, Obststeine. Besonders geeignet sind Olivensteine. Sie werden zu Partikeln in einer Größe von 10—500 µm, insbesondere von 20—200 µm, besonders bevorzugt unter 150 µm vermahlen.

Als Rohstoffkomponente b) ist Steinkohle, beispielsweise Fettkohle geeignet. Diese ist auf eine Teilchengröße von 10—80 µm, vorzugsweise von 20—60 µm vermahlen. Insbesondere bevorzugt sind etwa 80 Gew.-% unter 40 µm.

Als weitere Komponente kann gegebenenfalls Cellulose eingesetzt werden. Auch hier handelt es sich um ein

Material, das aus einem nachwachsenden Rohstoff, beispielsweise aus Holzmehl, von beispielsweise Fichten und Buchen, erhalten werden kann und derart aufbereitet wird, daß der Cellulosegehalt mindestens 99 Gew.-% ist. Die Cellulose wird in Teilchengrößen von 20–300 µm, bevorzugt von 20–100 µm eingesetzt und hat einen Mindestanteil von 99 Gew.-% Cellulose.

5 Als weitere, zwingende Komponente sind zur Herstellung der erfindungsgemäßen kugelförmigen Aktivkohle ein oder mehrere selbsthartende Bindemittel notwendig. Es handelt sich hierbei um dem Fachmann geläufige Bindemittel auf der Basis von Kunstharzen. Besonders geeignet sind Phenoplaste, sogenannte Phenol-Formaldehyd-Harze. Sie können beispielsweise in der Form von Novolacken oder Resolen, insbesondere all Phenolresolen eingesetzt werden. Derartige Produkte sind handelsüblich und dem Fachmann geläufig. Beispielsweise können Resole, wie das Resol FW 435, der Firma Bakelite, eingesetzt werden. Die Komponente a) und die Komponente c) werden jeweils bezogen auf ihren Trockengehalt in den in den Patentansprüchen angegebenen Gewichtsmengen eingesetzt. Zusätzlich sind diese beiden Komponenten mit einer wässrigen Lösung getränkt, die ein oder mehrere Lithiumsalze enthält. Besonders geeignet ist Lithiumchlorid. Die Konzentration der wässrigen Lösung an Lithiumsalz beträgt 2–4 Gew.-%. Die wässrige Lösung, mit der die Komponenten a) und c) getränkt werden kann, zusätzlich bevorzugt jeweils 2–4 Gew.-% eines oder mehrerer wässriger Calciumsalze und Ammoniumsalze enthalten; als weitere Komponente 2–4 Gew.-% eines oder mehrerer Aluminiumsalze und/oder 2–4 Gew.-% eines oder mehrerer Zinksalze. Bevorzugt handelt es sich bei den Salzen um Chloride.

20 Die Komponenten a) und c) werden im zerkleinerten Zustand mit den genannten wässrigen Lösungen derart getränkt, daß die Komponente a) 60–90 Gew.-% bevorzugt 75–90 Gew.-% dieser Lösung, bezogen auf das Trockengewicht des kohlenstoffhaltigen nachwachsenden Rohstoffs aufnimmt und daß die Komponente c) 300–450 Gew.-% der Lösung, ebenfalls bezogen auf das Trockengewicht der Cellulose, aufnimmt.

25 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen kugelförmigen Aktivkohle werden die in den Patentansprüchen genannten Rohstoffe gemischt und anschließend zu Kugeln geformt. Dies kann beispielsweise in Hochgeschwindigkeits-Druckmischern oder auf Granuliertellern erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Kugelformung des Rohstoffgemisches in industriellen Druckmischern bei Drehgeschwindigkeiten bis zu beispielsweise 1000 U/min, beispielsweise während 2–20 Minuten.

30 Bei Verwendung von Granuliertellern werden bevorzugt Schrägwinkel von 25–70°, insbesondere von 30–60° zum horizontalen Flach verwendet; es kann beispielsweise während 2–12 Minuten granuliert werden.

35 Es werden auf diese Weise regelmäßig Kugelchen mit Durchmessern von 0,3–10 mm, bevorzugt von 0,6–6,0 mm hergestellt. Im allgemeinen betragen die Granulierausbeuten bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis zu 75 Gew.-% der angegebenen Mischung, bezogen auf das Trockengewicht unter Bildung von einheitlichen Kugeln mit Durchmessern in einer engen Bandbreite.

40 Die erhaltenen Kugeln werden anschließend getrocknet, beispielsweise bei 150–250°C, vorzugsweise bei 170–220°C. Die Trocknung erfolgt beispielsweise während 10–25 Minuten.

45 Anschließend an das Trocknen können die getrockneten Kugelchen bevorzugt auf die gewünschte Korngröße gesiebt werden. Es handelt sich hierbei um eine bevorzugte Arbeitsweise; im Prinzip ist es auch möglich, ein Aussieben erst nach dem Carbonisieren und Aktivieren vorzunehmen. Beim Sieben nach der Trocknung beträgt die Ausbeute der Hauptfraktion etwa 60–90% der trockenen Masse.

50 Im Anschluß an die Trocknung und gegebenenfalls den Siebvorgang, werden die erhaltenen Kugeln einer Carbonisierung und dann einer Aktivierung unterworfen. Dabei ist es wichtig unter reduzierenden Bedingungen zu arbeiten, d. h. im wesentlichen unter Sauerstoffausschluß, wobei geringe Restmengen an Sauerstoff nicht stören.

55 Zur Carbonisierung werden die Kugeln beispielsweise bei 300–650 °C, insbesondere bei 500–600°C erwärmt. Die Erwärmungsdauer beträgt beispielsweise 20–40 Minuten, bevorzugt 25–35 Minuten. Im allgemeinen ist es günstig so zu arbeiten, daß nach der Trocknung die Temperatur-Erhöhung auf die Carbonisierungs-Temperatur mit Geschwindigkeiten von 5–10°C/min erfolgt. Dabei ist es unwesentlich, ob unmittelbar an die Trocknungstemperatur anschließend erwärmt oder vorher eine Abkühlung vorgenommen wird.

60 Anschließend an die Carbonisierung wird eine Aktivierung bei erhöhter Temperatur vorgenommen. Die Aktivierung kann beispielsweise bei 500–950°C durchgeführt werden. Die Carbonisierung kann gleitend in die Aktivierung übergehen; die beiden Verfahrensstufen können jedoch auch getrennt durchgeführt werden.

65 Bei der Aktivierung ist es günstig, in Anwesenheit von sogenannten Aktivierungsgasen zu arbeiten. Hierbei kann es sich beispielsweise um Kohlendioxid und/oder Wasserdampf handeln.

70 Es ist bevorzugt, wenn das Aktivierungsgas 10–50 Vol-% Wasserdampf, besonders bevorzugt 25–35 Vol-% Wasserdampf enthält.

75 Die Aktivierung kann je nach gewünschtem Endziel und nach der Rohstoff-Zusammensetzung gesteuert werden, beispielsweise durch Regelung von Temperatur und Aktivierungszeit.

80 Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß statt mit einer Vielzahl von komplizierten Verfahrensstufen, die kugelförmige Aktivkohle nach dem erfindungsgemäßen Verfahren recht einfach herzustellen ist. Daraus ergeben sich auch zahlreiche Vorteile mit der Konsequenz, wie weniger Rohstoff- und Hilfsstoff-Verluste, sowie Verluste von Reagenzien (Viskositätssteuermittel, Extraktionsmittel, Oxidantien), weniger Energieverbrauch, geringere Chancen zu Abweichungen in den Zwischenproduktphasen, größere Ausbeuten pro Rohstoffeinheit, größere Mengenausbeuten pro Zeiteinheit, leichtere Produktionslogistik, damit einher bessere Marketing-/Verkaufs-Chancen, insbesondere niedrigere Herstellungspreise, als bei den bekannten Verfahren.

85 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist insbesondere die Regulierung der Adsorptionsaktivität der kugelförmigen Aktivkohle vielmehr über eine ausgewogene Zusammensetzung der Rohstoffmischung möglich, als über die Steuerung der bisher üblichen Parameter. Zusätzlich sind diese Parameter auch für die Regulierung

der Adsorptionsaktivität der erfindungsgemäßen Produkte zu verwenden.

Insbesondere wird über die Zusammensetzung der Rohstoffmischung die Entstehung von größeren und kleineren Poren gesteuert und damit die Porenstruktur und die Porengrößenverteilung.

Die bisherigen Methoden beschränken sich im wesentlichen auf die Rohstoff (Mono)-Wahl beziehungsweise auf das Aktivierungsverfahren. So werden auf Basis von Holz als Rohstoff und von einem chemischen Aktivierungsverfahren vorwiegend Aktivkohlen hergestellt mit relativ großen Poren. Demgegenüber wird bei Kokosnusschalen als Rohstoff und mittels Dampf-Aktivierung (ca. 900°C) Aktivkohle hergestellt mit relativ viel kleineren Poren.

In der Praxis werden ebenfalls Aktivkohlen aus den Rohstoffen Torf, Braunkohle/Lignite, Steinkohle/Anthrazite hergestellt, wobei das Verhältnis zwischen relativ großen Poren und relativ kleinen Poren in beschränktem Ausmaß reguliert wird über die Art der Aktivierungsöfen (Etagenöfen, Drehrohröfen, Schachtofen, Wirbelschichtöfen) in Kombination mit weiteren üblichen Aktivierungsparametern wie Ofenverweilzeit, Ofentemperaturen und Zugabe von Dampf.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Rohstoffmischungen ist die Steuerung der Adsorptionsaktivität, die Porenstruktur und die Porengrößenverteilung viel leichter und in viel größerem Ausmaß gewährleistet.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Möglichkeit, die Rohstoffmischung derart zusammenzustellen, daß die daraus hergestellte kugelförmige Aktivkohle relativ hohe Konzentrationen unerwünschter organischer Verbindungen im zu reinigenden Zulaufgas so weitgehend adsorbiert, daß eine hohe Endreinheit des gereinigten Gases (Luft) erreicht wird.

In geläufigen technischen Einrichtungen erlauben Filterfüllungen aus den erfindungsgemäßen kugelförmigen Aktivkohlen eine Anwendung mit nur äußerst geringfügigem Durchbruch oder in anderen Worten mit einer äußerst niedrigen Emission im "Reingas" (z. B. Luft). Diese erfindungsgemäß hergestellten kugelförmigen Aktivkohlen geben Adsorptionsisothermen mit steileren Darstellungen für hohe Konzentrationen der zu adsorbierenden Stoffe und am anderen Ende eine höhere Aufnahmefähigkeit für niedrige Konzentrationen der zu adsorbierenden Stoffe als die marktüblichen Aktivkohlen.

Aus dem gleichen Grund der sich erfindungsgemäß einstellenden optimierten Porengrößenverteilung ist die erfindungsgemäß hergestellte kugelförmige Aktivkohle sehr gut — in situ — vor Ort — regenerierbar, das heißt mittels Verwendung von Spülgasen, Extraktionsmitteln und/oder Energie weitgehend in den Urzustand der frischen kugelförmigen Aktivkohle zurückzubringen.

Für die Praxis eignet sich die erfindungsgemäß hergestellte kugelförmige Aktivkohle besonders für die Adsorption von Vergaserverlusten beziehungsweise von sogenannten Betankungsverlusten von Kraftfahrzeugen dadurch, daß sie sowohl die relativ hohen Zulaufkonzentrationen der Kraftstoffe an der Eingangsseite der Aktivkohlefilterfüllung gut adsorbiert, aber auch austrittsseitig — bei den bereits stark reduzierten Konzentrationen — die restlichen Kraftstoffspuren noch nahezu vollständig adsorbiert (Minimalisierung des Durchbruchs, andererseits eignet sich die erfindungsgemäß hergestellte kugelförmige Aktivkohle für fortlaufende wechselweise Wiederverwendung und Desorption durch die guten Desorptions-Eigenschaften bei anschließend umgekehrter Luft/(Gas)-Führung.

Außerdem hat die Kugelform der erfindungsgemäß hergestellten kugelförmigen Aktivkohle den Vorteil, daß außer der relativ großen Härte beziehungsweise Abriebfestigkeit, die die Kägelchen aufgrund der Rohstoffzusammensetzung und der Herstellung in Druckmischern schon haben, sie durch die runde Form auch wenig anfällig sind für Abriebverluste. Die glatten, runden Oberflächen haben in Festbetten beziehungsweise in Wanderbetten beziehungsweise in Wirbelschichten nur minimierte Berührungsflächen miteinander und keine herausragenden, abbruchempfindlichen Teile wie zum Beispiel bei bruchkörnigen oder stranggepreßten Aktivkohlen. Daraus ergeben sich auch Vorteile bei der Befüllung von kleinen und großen Filtern, dadurch daß weniger Staub entsteht und weniger Aktivkohle-Verluste (Staub/Unterkorn). Ein weiterer Vorteil ist, daß aufgrund der einheitlichen Kugeln sofort die optimale Bettpacking erreicht wird.

Die erfindungsgemäß hergestellte kugelförmige Aktivkohle eignet sich auch für adsorptive Reinigung von Flüssigkeiten, die vorwiegend als Zwischenprodukte in den chemischen-, pharmazeutischen- und Nahrungsmittel-Industrien hergestellt beziehungsweise aufbereitet werden, und gleichfalls für die adsorptive Trinkwasser-, Abwasser- und Prozeßwasser-Reinigung.

In zunehmendem Ausmaß werden die beladenen oder erschöpften Aktivkohlen thermisch wiederaufbereitet.

Bei bekannten Aktivkohlen ist die für die Wirtschaftlichkeit des Aufbereitungsverfahrens wichtige Ermittlung der Ausbeute äußerst schwer.

Es ist in der Praxis nahezu unmöglich zu ermitteln, welche Gewichtsanteile an Wasser und an adsorbierten Stoffen die beladene — beziehungsweise erschöpfte — Aktivkohle hat. Auch die Festhaltung der vor Anfang der Adsorption eingesetzten Gewichtsmenge der Aktivkohle gibt da nichts her. Häufig gibt es während der Adsorption nicht zu ermittelnde "mechanische" oder "chemische" beziehungsweise "extraktive" Aktivkohleverluste.

Außerdem gibt es die Schwierigkeit, daß eine wiederaufbereitete (reaktivierte) Aktivkohle ein niedrigeres Schütt-/Rüttelgewicht hat als die Aktivkohle vor der Beladung. In dem Fall würde eine Ergänzung des Gewichts nach der Reaktivierung der Aktivkohle zum gleichen Gewicht der Aktivkohle vor der Beladung zu einem zu großen Volumen führen.

Viele Betreiber und Hersteller gehen dann aus von Volumenmessungen der beladenen Aktivkohlen und liefern — einschließlich der Ergänzung der Abbrand- und Handhabungsverluste — die gleiche Volumenmenge zurück. Da diese Menge häufig noch "Unterkorn" enthält, wird die rückgelieferte Menge zuerst "klargespült" zwecks Entfernung von Staub und Unterkorn. Dabei wird die Aktivkohlefüllung klassiert, was auch adsorptionsmäßig/-technologisch günstig ist.

Als Folge der Klassierung nimmt das Volumen um ca. 12% zu. Die Volumenmessungen der beladenen

Aktivkohle vor der Reaktivierung, sowie der reaktivierte (und ergänzte) Aktivkohle sind nicht zu korrigieren für unterschiedliche Klassierung aufgrund unterschiedlicher Korngrößenverteilungen.

Die erfundungsgemäß hergestellte kugelförmige Aktivkohle kann bei Rückspülung zwar "gewichtsmäßig" klassiert werden aufgrund kleinere Unterschiede im Schüttgewicht/Rüttelgewicht, jedoch findet volumenmäßig keine Änderung statt. Der einheitliche Korndurchmesser der erfundungsgemäßen Aktivkohle führt zu keine Volumenänderung nach der Rückspülung. Aus dem gleichen Grund ergibt sich bei der Anwendung sofort die optimale "Bettpackung" der Aktivkohlefüllung.

Ein weiterer Vorteil ist, daß aufgrund der Kugelform und der erzielten Zusammensetzung die erfundungsgemäß hergestellte Aktivkohle relativ wenig Oberfläche hat und daher wenig Anfälligkeit für Abtriebsverluste ist. Diese Vorteile fallen sowohl bei der Anwendung als auch bei der späteren Wiederaufbereitung (Reaktivierung) der verbrauchten Aktivkohle ins Auge.

Ein weiterer Vorteil der erfundungsgemäß hergestellten kugelförmigen Aktivkohle liegt in der Verwendung der selbsthärtenden organischen Harze. Außer technisch-/technologischen Vorteilen, liegt ein weiterer Vorteil in der Abwesenheit von Anthenen, Benz-Pyrenen und Benz-Perilenen. In den üblichen Bindemitteln wie Pech- und Teer-Derivaten sind sie häufig anwesend und es ist der Einsatz der produzierten Aktivkohle in der Nahrungsmittele-, der Pharma-Industrie und bei der Trinkwasseraufbereitung häufig umstritten.

In den folgenden Beispielen werden die charakteristischen Eigenschaften der unterschiedlichen Pilotchargen nach den angegebenen Methoden bestimmt:

- 20 Wassergehalt: ASTM 2867-70
- Aschegehalt: ASTM 2866-70
- Rütteldichte: ASTM 2854-70
- Jod Adsorption: AWWA B 604-74
- BET Oberfläche: Nach Brunauer, Emmett und Teller
- 25 Benzol Adsorption: Umrechnung der Cyclohexan-Adsorption
- Ball Abrasion: ASTM 3802-75

**Beispiele:**

	1	2	3	4	5	6
--	---	---	---	---	---	---

**Zusammensetzung der Gemische**

(ohne Berücksichtigung der durchgeföhrten Tränkungen):

<b>Olivenkern-Schrot</b>	<b>Gew.-%</b>	<b>19</b>	<b>40</b>	<b>55</b>	<b>70</b>	<b>7</b>	<b>30</b>
<b>Cellulose</b>	<b>Gew.-%</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	<b>6</b>
<b>Steinkohle</b>	<b>Gew.-%</b>	<b>60</b>	<b>40</b>	<b>25</b>	<b>10</b>	<b>75</b>	<b>47</b>
<b>Resol FW 435</b>	<b>Gew.-%</b>	<b>17</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>17</b>

Aus den vorstehenden Zusammensetzungen wurde kugelförmige Aktivkohle hergestellt. Dazu wurden die Gemische bei 220°C getrocknet, und in Druckmischern zu Kugeln von 1–6 mm Durchmesser verarbeitet. Die Carbonisierung fand bei 520°C statt.

Für die Beispiele 1, 2, 5 und 6 wurde die Dampf-Aktivierung bei ca. 930°C durchgeführt, für die Beispiele 3 und 4 eine Dampf-Aktivierung von 830°C bei für alle Beispiele weiterhin unter etwa identischen Bedingungen.

50

55

60

65

Beispiele:	1	2	3	4	5	6	
<u>Ergebnisse:</u>							5
Wassergehalt Gew.-%	1,6	2,4	2,7	3,8	1,2	1,9	
Aschegehalt Gew.-%	5,8	3,0	4,1	2,2	3,4	2,5	10
Rütteldichte g/L.	425	390	360	340	460	400	
Jodzahl mg/g	1240	1200	1180	1140	1280	1220	
BET Oberfläche qm/g	1320	1400	1450	1520	1300	1330	15

## Benzol Adsorption bei 20°C in der Luft bei der

20

## Sättigung

0,9 in Gew.-%	59	64	67	76	52	62	
0,1 in Gew.-%	45	47	49	50	44	44	25
0,01 in Gew.-%	30	28	27	25	32	29	
0,001 in Gew.-%	17	15	14	12	19	16	
Ball Abrasion %	96	94	93	91	99	95	30

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kugelförmiger Aktivkohle, bei dem
  - a) vermahlene Rohstoffe aus Maiskolbenschrot, Mandelsteinen, Nußschalen und/oder Obststeinen, insbesondere Olivensteine, mit einer Partikelgröße von 10—500 µm in einer Menge von 10 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Rohstoffgemisches, ohne Berücksichtigung der Tränkung, getränkt mit einer 2 bis 4 Gew.-% eines wasserlöslichen Lithiumsalzes enthaltenden wässerigen Lösung, wobei die Lösung in einer Menge von 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Rohstoffe, aufgenommen ist,
  - b) Steinkohle, insbesondere Fettkohle mit einer Partikelgröße von 10 bis 80 µm in einer Menge von 10—95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Rohstoffgemisches und gegebenenfalls
  - c) aus Holzmehl gewonnene Cellulose in Faserform mit einem Cellulosegehalt von mindestens 99 Gew.-%, mit einer Partikelgröße von 20 bis 300 µm in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Rohstoffgemisches ohne Berücksichtigung der Tränkung, in gleicher Weise wie die Rohstoffe unter a) mit der Lithiumsalzlösung getränkt, wobei die Lösung in einer Menge von 300 bis 450 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht aufgenommen ist, mit
  - d) einem oder mehreren selbsthärtenden Kunstharzbindemitteln in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Rohstoffgemisches, gemischt werden, aus den Bestandteilen a, b, c und d, Kugeln mit einem Durchmesser von 0,3 bis 10 mm geformt, die geformten Kugeln in der Wärme getrocknet und gehärtet werden, die getrockneten und gehärteten Kugeln bei 300 bis 650°C unter sauerstoffarmen Bedingungen carbonisiert und bei 500 bis 950°C aktiviert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile a und c des Rohstoffgemisches außer mit der Lithiumsalzlösung oder mehreren Lithiumsalzlösungen, zusätzlich mit einem oder mehreren wasserlöslichen Calciumsalzen, mit einem oder mehreren wasserlöslichen Ammoniumsalzen und jeweils mit einem oder mehreren wasserlöslichen Aluminium — und/oder Zinksalzen getränkt sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, worin die wasserlöslichen Lithium-, Calcium-, Ammonium- und/oder Zinksalze Chloride sind.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohstoffgemisch aus
  - 10—80 Gew.-% der Komponente a)
  - 10—75 Gew.-% der Komponente b)
  - 3—8 Gew.-% der Komponente c) und
  - 6—25 Gew.-% der Komponente d) miteinander gemischt werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als selbsthärtendes Bindemittel der Komponente d) ein oder mehrere Phenoplaste eingesetzt werden.
6. Verwendung der kugelförmigen Aktivkohle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Entfernung von unerwünschten gelösten Stoffen aus wässerigen und nicht-wässerigen Flüssigkeiten, oder aus Gasen.

**- Leerseite -**